

Glass free from boric acid intended for the industrial use and in particular optics. The present invention relates to glass, intended for the industrial use and in particular optics, presenting an index of refraction  $> 1,75$  as well as a good chemical resistance and a great hardness.

Glasses containing lanthanum borate having an index of refraction  $> 1,75$  are known, but have in consequence of their high percentage of 1120, a chemical resistance limited as well as a not very considerable hardness. Some of these glasses contain of BeO or ThO<sub>2</sub>. Glasses according to the invention do not contain these two components in consequence of their strong toxicity and of their radioactive emission.

One also knows glasses containing silicate of lanthanum and which are free from boron, but they present a high percentage of alkali and/or fluorine. The index of refraction of these glasses lies between Nd = 1,57 - 1,68. These glasses known containing lanthanum silicate contain a lanthanum content to the maximum equal to 5 % in weight.

The present invention has as an aim glass free from boron intended for the industrial use and in particular optics, having an index of refraction  $> 1,75$  and having a good resistance to the chemicals as well as a great hardness.

These glasses are characterized by the fact that they have the following composition

% in weight

BaO	.....	0,5 - 4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	5 - 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	.....	4 - 25
SiO <sub>2</sub>	.....	4 - 25
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.....	1 - 81,5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	.....	1 - 81,5,

the SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lying preferably between 12 and 45 % in weight.

Glasses according to the invention are characterized by the absence of boric acid. One was unaware of up to now that it was possible to obtain at usual melting points of glasses being able to be well refined, starting from these oxides having a high melting point.

These glasses, which correspond to the system BaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, are appropriate on the one hand in consequence of their optical characteristics and of their particular partial dispersion, to optical uses, also in the infra-red and, on the other hand, in consequence of their high chemical resistance and of their great hardness, they lend themselves to other industrial uses, for example like glasses for containers of storage.

The invention will be included/understood better using the illustrative and nonrestrictive examples being reproduced on the tables hereafter.

(see table I following page.)

It was also discovered that one can improve the fusibility of glasses according to the invention, without unfavourably influencing their high chemical resistance and their great hardness by replacing SiO<sub>2</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or well both by a molecular equivalent of GeO<sub>2</sub> or Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Glasses according to the invention have the following composition advantageously

%o in weight

BaO .....	0,5- 4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	2 -55
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and/or In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5 -60
GeO <sub>2</sub> .....	4 -70
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,5-65
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,5-65

[TABLE 1]

Particularly advantageous are glasses having the following composition

% in weight

BaO .....	0,5- 4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5 -50
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and/or In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5 -50
GeO <sub>2</sub> .....	4 -45
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,5-55
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	0,5-55

The increase in the content of GeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> above the proportions indicated does not make any considerable improvement of the chemical and physical properties.

When one replaces in these glasses SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by équimoléculaires quantities of GeO<sub>2</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the melting point is decreased by 100 C approximately.

In addition to their use for optical uses, including the infra-red, in consequence of their optical characteristics and of their particular partial dispersion, new glasses are also appropriate for other uses such as for example for containers of storage, in consequence of their high chemical resistance and of their great hardness. Samples of glass according to the invention a 5 mm thickness present in the infra-red, until a wavelength of 5,3 um, a transmittance of at least 50 %.

On Table II appear of other examples of glasses in conformity with the invention, in which the silicic acid and the aluminum oxide are completely replaced by GeO<sub>2</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table III shows the increase in the index of refraction Nd when one replaces aluminum oxide by gallium oxide.

Table IV indicates the change of the partial dispersion, vd, when one replaces Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by a équimoléculaire quantity of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(see tables II, III, IV, following p..)

Example of fusion: One places in a platinum crucible at a temperature of 1400 C a mixture containing 26 g BaCO<sub>3</sub>, 150 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 100 g Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 105 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 26 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 2.5 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. After the loading, one raises the temperature for refining at 1500 C and after the end of refining one lets cool the mass in fusion, under constant agitation, until casting carried out at 1360 C. One obtains glass presenting of good optical qualities and whose characteristics appear in column III of Table II.

#### SUMMARY (CLAIMS)

The present invention has as an aim the new industrial product which constitutes glass free from boron intended for the industrial use and in particular optics, having an index of refraction > 1,75, glass which can show the following characteristics taken separately or in combination

1. Glass presents the following composition in % in weight:

BaO 0,5 - 4  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 - 65  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4 - 25  
SiO<sub>2</sub> 4 - 25  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 - 81,5  
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1 - 81,5.

2. The sum of SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is included/understood at least between 12 and to the maximum between 45 in weight;

3. The contents of SiO<sub>2</sub> and/or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are replaced partly or entirely by équimoléculaires quantities of GeO<sub>2</sub> and/or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

4. The composition of glass is the following one in % in weight:

BaO 0,5 - 4  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 - 55  
Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 - 60  
GeO<sub>2</sub> 4 - 70

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,5- 65  
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,5 - 65.

5. The composition of glass is preferably the following one, in % in weight:

BaO 0,5 - 4  
La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 - 50  
Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 - 50  
GeO<sub>2</sub> 4 -45  
Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,5 - 55  
Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,5 - 55

## BREVET D'INVENTION

P. V. n° 132.347

N° 1.547.989

Classification internationale : C 03 c 3/00

**Verre exempt d'acide borique destiné à l'utilisation industrielle et en particulier optique.**

FIRMA JENAER GLASWERK SCHOTT &amp; GEN résidant en République Fédérale d'Allemagne.

**Demandé le 14 décembre 1967, à 16<sup>h</sup> 49<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 21 octobre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 48 du 29 novembre 1968.)

(2 demandes déposées en République Fédérale d'Allemagne au nom de la demanderesse : brevet le 17 décembre 1966, sous le n° J 32.537 ; brevet additionnel le 29 avril 1967, sous le n° J 33.576.)

La présente invention concerne un verre, destiné à l'utilisation industrielle et en particulier optique, présentant un indice de réfraction  $> 1,75$  ainsi qu'une bonne résistance chimique et une grande dureté.

Les verres à base de borate de lanthane ayant un indice de réfraction  $> 1,75$  sont connus, mais possèdent par suite de leur teneur élevée en  $B_2O_3$  une résistance chimique limitée ainsi qu'une dureté peu considérable. Certains de ces verres renferment du  $BeO$  ou du  $ThO_2$ . Les verres selon l'invention ne contiennent pas ces deux constituants par suite de leur forte toxicité et de leur émission radio-active.

On connaît également des verres à base de silicate de lanthane et qui sont exempts de bore, mais ils présentent une teneur élevée en alcali et/ou fluor. L'indice de réfraction de ces verres est compris entre  $n_d = 1,57 - 1,68$ . Ces verres connus à base de silicate de lanthane renferment une teneur en lanthane au maximum égale à 5 % en poids.

La présente invention a pour objet un verre exempt de bore destiné à l'utilisation industrielle et en particulier optique, ayant un indice de réfraction  $> 1,75$  et présentant une bonne résistance aux produits chimiques ainsi qu'une grande dureté.

Ces verres sont caractérisés par le fait qu'ils ont la composition suivante :

	% en poids
$BaO$	0,5 — 4
$La_2O_3$	5 — 65
$Al_2O_3$	4 — 25
$SiO_2$	4 — 25
$Nb_2O_5$	1 — 81,5

$Ta_2O_5$  ..... 1 — 81,5,  
la somme  $SiO_2 + Al_2O_3$  étant comprise de préférence entre 12 et 45 % en poids.

Les verres selon l'invention sont caractérisés par l'absence d'acide borique. On ignorait jusqu'ici qu'il était possible d'obtenir à des températures de fusion usuelles des verres pouvant être bien affinés, à partir de ces oxydes ayant un point de fusion élevé.

Ces verres, qui correspondent au système  $BaO$ - $La_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $Ta_2O_5$ - $Nb_2O_5$ , conviennent d'une part par suite de leurs caractéristiques optiques et de leur dispersion partielle particulière, à des utilisations optiques, également dans l'infrarouge et, d'autre part, par suite de leur résistance chimique élevée et de leur grande dureté, ils se prêtent à d'autres utilisations industrielles, par exemple comme verres pour récipients de stockage.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples illustratifs et non limitatifs figurant sur les tableaux ci-après.

(Voir tableau I page suivante.)

On a également découvert que l'on peut améliorer la fusibilité des verres selon l'invention, sans influencer défavorablement leur résistance chimique élevée et leur grande dureté en remplaçant  $SiO_2$  ou  $Al_2O_3$  ou bien les deux par un équivalent moléculaire de  $GeO_2$  ou de  $Ga_2O_3$  et/ou  $In_2O_3$ .

Les verres selon l'invention ont avantageusement la composition suivante :

	% en poids
$BaO$	0,5 — 4
$La_2O_3$	2 — 55



— 2 —  
TABLEAU I

	I	II	III	IV	V
BaO .....	4	4	4	4	4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	15	14	10	11	7,5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	56	26	16	56	16
SiO <sub>2</sub> .....	15	14	10	11	7,5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	2	10,5	12	3,6	13
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	8	31,5	46	14,4	52
<i>n<sub>d</sub></i> .....	1,8028	1,8372	1,8862	1,8000	1,9850
<i>v<sub>d</sub></i> .....	42,73	34,91	32,92	42,29	—
Dureté Knoop kg/mm <sup>2</sup>	617	676	679	643	671
Classe suivant la résistance aux effets des changements de climat.	1	1	1	1	1

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 5 — 60  
 GeO<sub>2</sub> ..... 4 — 70  
 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ..... 0,5 — 65  
 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ..... 0,5 — 65

Particulièrement avantageux sont les verres ayant la composition suivante :

% en poids  
 BaO ..... 0,5 — 4  
 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 5 — 50  
 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 5 — 50  
 GeO<sub>2</sub> ..... 4 — 45  
 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ..... 0,5 — 55  
 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ..... 0,5 — 55

L'augmentation de la teneur en GeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, au-dessus des proportions indiquées n'apporte aucune amélioration considérable des propriétés chimiques et physiques.

Quand on remplace dans ces verres SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par des quantités équimoléculaires de GeO<sub>2</sub> et de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et/ou In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la température de fusion est diminuée de 100 °C environ.

Outre leur utilisation pour des usages optiques, y compris l'infrarouge, par suite de leurs caractéristiques optiques et de leur dispersion partielle particulière, les nouveaux verres conviennent également pour d'autres utilisations telles que par exemple pour récipients de stockage, par suite de leur résistance chimique élevée et de leur grande dureté. Des échantillons de verre selon l'invention d'une épaisseur de 5 mm présentent dans l'infrarouge, jusqu'à une longueur d'onde de 5,3  $\mu$ , une transmittance d'au moins 50 %.

Sur le Tableau II figurent d'autres exemples de verres conformes à l'invention, dans lesquels l'acide silicique et l'oxyde d'aluminium sont complètement remplacés par GeO<sub>2</sub> et Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou par Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le Tableau III montre l'augmentation de

l'indice de réfraction *n<sub>d</sub>* quand on remplace l'oxyde d'aluminium par l'oxyde de gallium.

Le Tableau IV indique le changement de la dispersion partielle *v<sub>d</sub>* quand on remplace Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par une quantité équimoléculaire de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

(Voir tableaux II, III, IV, p. suivante.)

#### Exemple de fusion :

On place dans un creuset en platine à une température de 1 400 °C un mélange contenant 26 g BaCO<sub>3</sub>, 150 g La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 100 g Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 105 g Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 26 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et 2,5 g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Après le chargement, on élève la température en vue de l'affinage à 1 500 °C et après la fin de l'affinage on laisse refroidir la masse en fusion, sous agitation constante, jusqu'à la coulée effectuée à 1 360 °C. On obtient un verre présentant de bonnes qualités optiques et dont les caractéristiques figurent à la colonne III du Tableau II.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet le produit industriel nouveau que constitue un verre exempt de bore destiné à l'utilisation industrielle et en particulier optique, ayant un indice de réfraction > 1,75, verre pouvant présenter les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Le verre présente la composition suivante en % en poids :

BaO	0,5 — 4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5 — 65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4 — 25
SiO <sub>2</sub>	4 — 25
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 — 81,5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 — 81,5

2° La somme SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est comprise au minimum entre 12 et au maximum entre 45 % en poids ;

3° Les teneurs en SiO<sub>2</sub> et/ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont rem-

TABLEAU II

	I	II	III	IV	V	VI	VII
BaO	4	4	4	4	4	4	4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	10	30	10	10	10	40
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	15	20	35	15	15	25
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—	—
GeO <sub>2</sub>	21	15	20	30	30	30	25
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,2	44,8	20,8	12,8	20,8	20,8	4,8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,8	11,2	5,2	3,2	3,2	5,2	1,2
n <sub>s</sub>	1,9145	1,973	1,9399	1,899	1,9515	1,953	1,9015
v <sub>s</sub>	35,52	—	32,72	—	36,22	30,73	34,82
Dureté-Knoop kg/mm <sup>2</sup>	585	622	601	598	589	—	—
Résistance aux effets des changements de climat	—	—	—	—	—	—	—
Sensibilité aux fentes	1	1	1	1	1	—	—
Transmittance IR (μ) de 50% à une épaisseur de 5 mm	0,1	0,1	0	0	0	—	—
n <sub>s</sub>	—	—	—	—	—	—	5,1

TABLEAUX III et IV

	VIII	IX	X	XI	XII	XIII
BaO	4,01	3,87	3,55	3,44	4,01	3,44
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,0	34,75	31,94	30,94	36,0	30,94
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	7,66	24,76	30,82	—	30,82
Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	—	—
GeO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16,79	16,20	14,89	14,43	16,79	14,43
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,20	4,06	3,73	3,81	4,20	3,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,5	14,65	3,33	19,5	—	—
SiO <sub>2</sub>	19,5	18,81	17,29	16,76	19,5	16,76
n <sub>s</sub>	1,760	1,769	1,900	1,817	1,7505	1,8172
v <sub>s</sub>	—	—	—	—	42,92	38,84
Dureté-Knoop kg/mm <sup>2</sup>	—	—	—	—	—	—
Résistance aux effets des changements de climat	—	—	—	—	—	—
Sensibilité aux fentes	—	—	—	—	—	—
Transmittance IR (μ) de 50% à une épaisseur de 5 mm	—	—	—	—	—	—
Dispersion partielle à 365 nm*	—	—	—	—	—	—
				9,2.10 <sup>-2</sup>	11,6.10 <sup>-2</sup>	

\* Voir W. Gefcken, OPTICA ACTA 12 (1965) 175.

placées en partie ou en totalité par des quantités équimoléculaires de  $\text{GeO}_2$  et/ou de  $\text{In}_2\text{O}_3$  ;

4° La composition du verre est la suivante en % en poids :

$\text{BaO}$	0,5 — 4
$\text{La}_2\text{O}_3$	2 — 55
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ et/ou $\text{In}_2\text{O}_3$	5 — 60
$\text{GeO}_2$	4 — 70
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,5 — 65
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0,5 — 65 .

5° La composition du verre est de préférence la suivante, en % en poids :

$\text{BaO}$	0,5 — 4
$\text{La}_2\text{O}_3$	5 — 50
$\text{Ga}_2\text{O}_3$ et/ou $\text{In}_2\text{O}_3$	5 — 50
$\text{GeO}_2$	4 — 45
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,5 — 55
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0,5 — 55

FIRMA JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN

Par procuration :

Alain CASALONCA